

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : -05-317688

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

B01J 13/00  
B01J 13/14

(21)Application number : 04-127260

(71)Applicant : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1992

(72)Inventor : YOSHIKAWA TAKAFUMI

(54) BOWL-SHAPED FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide fine particles having a novel bowl shape, satisfactory lubricity, adhesion and water absorbency.

CONSTITUTION: A polymerizable monomer is suspension-polymerized in water in the presence of a crosslinking agent and a hydrophobic liq. to produce the objective bowl-shaped fine particles absorbing 80-14ml/g water and having large recessed parts in the centers of nearly hemispherical or hemispheroidal bodies.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3229011

[Date of registration]

07.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3229011号

(P3229011)

(45) 発行日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)

(24) 登録日 平成13年9月7日 (2001. 9. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 13/14

B 0 1 J 13/02

B

請求項の数 6 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-127260

(22) 出願日 平成4年5月20日 (1992. 5. 20)

(65) 公開番号 特開平5-317688

(43) 公開日 平成5年12月3日 (1993. 12. 3)

審査請求日 平成11年1月5日 (1999. 1. 5)

(73) 特許権者 000188951

松本油脂製薬株式会社

大阪府八尾市淡川町2丁目1番3号

(72) 発明者 吉川 啓文

大阪府八尾市淡川町2丁目1番3号 松

本油脂製薬株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

審査官 新居田 知生

(56) 参考文献 特開 平5-194276 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

B01J 13/00 - 13/22

(54) 【発明の名称】 おわん状微粒子とその製法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ほぼ半球状あるいは半楕円球状の、中央に大きな凹部を有し、吸水量が80～140ml/100gであるおわん状微粒子。

【請求項2】 凹部が平均直径2～100μmの開孔部を有する請求項1記載のおわん状微粒子。

【請求項3】 重合性単量体を架橋剤および疎水性液体の存在下に水中で懸濁重合させるおわん状微粒子の製法において、架橋剤の量が重合性単量体に対して0.5～30重量%であり、かつ疎水性液体の量が重合性単量体と架橋剤の合計量の15～100重量%であることを特徴とする請求項1記載のおわん状微粒子の製法。

【請求項4】 重合性単量体の少なくとも1種が、スチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリルおよびこれらの混合物から

2

なる群から選択される請求項3記載の製法。

【請求項5】 架橋剤がジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレン、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレン、メタクリル酸アリル、トリメチロールプロパンおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項3記載の製法。

【請求項6】 疎水性液体が沸点が100℃以上で融点が0℃以下である炭化水素、エステル類、エーテル類、シリコーン類、動物油、植物油およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項3記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はおわん状微粒子およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】重合性単量体を懸濁重合することによる微粒子はすでに知られているが、それらはすべて実質上球形の微粒子であって非球形の微粒子については全く知られていない。

【0003】微粒子は香料、医薬、農薬、化粧品等の吸着剤、徐放性担体、すべり材等に用いられているが、球形の微小球を吸着剤として用いると吸液量が少ないといった欠点がある。これを改良するため、特開昭63-170437号公報には無数の微細な孔を有する微小球（マイクロスポンジ）を開示しているが、肌への密着性の点で不十分である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は良好なすべり性および密着性（肌へののり）と吸水性を併せ持つ、新規な非球状微粒子を提供することを目的とする。このような性質を有する微粒子は、従来の球形ビーズと比較した場合、例えば化粧品に使用すれば、肌へのすべり性を維持しながら肌への密着性と吸水性を向上させる。

## 【0005】

【課題を解決する手段】即ち本発明は、ほぼ半球状あるいは半楕円球状の、中央に大きな凹部を有し、吸水量が80~140ml/100gであるおわん状微粒子およびその製法に関する。

【0006】本明細書においておわん状微粒子とは、具体的には図1あるいは図2に示したような、中央に大きな凹部を有し、半球あるいは半楕円球に近い形状の微粒子および図2に示すような開口部が半分閉じたような形状のものをいう。

【0007】このような形態の微粒子は80~140ml/100gという吸水性を有する。これは、例えばほぼ同程度の平均粒径を有する同材質の球状微粒子の吸水量が40~80ml/100gであるのと比べても非常に高い値であるといえる。

【0008】微粒子の粒径は開口部（楕円形の場合は長尺開口部）の平均直径が2~100μm、より好ましくは3~50μmとするのが好ましい。この範囲の粒径とすることですべり性と密着性により優れた微粒子とすることができる。

【0009】本発明において重合性単量体としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、イソブレン、ブタジエン、アクロレイン、アクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、安息香酸ビニル、安息香酸アリルおよびこれらの混合物等が例示される。アクリル酸、メタクリル酸等のエステル残基としては炭素数1~18、好ましくは炭素数1~4、特にメチルまたはエチルエステルが好ましい。遊離のアクリル酸、メタクリル酸を一部共重合させてもよく、重

合後カルシウム、マグネシウム、亜鉛等の多価金属化合物、例えば水酸化物等を重合系に添加して架橋させてもよい。

【0010】上記の単量体は単独でも複数種を併合して共重合体としても良い。特に、スチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等から複数種を併合して共重合体とするのが好ましい。

【0011】架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレン、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレン、メタクリル酸アリル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン等が好適に使用できる。このうちの2種以上を併用しても良い。

【0012】これらの架橋剤は、粒子をおわん状の形態にするためには重要である。重合性単量体に対する必要な架橋剤の量は0.1~30重量%であり、好ましくは1~20重量%である。この量は粒子の変形に大きく影響する。架橋剤の量が少ないと変形の度合いが低くなり、0.1重量%未満である場合には粒子は変形せずに球形となる。また架橋剤が多すぎる場合には、内包される疎水性物質が溶出され易くなるため好ましくない。

【0013】疎水性液体としては沸点が100℃以上融点で0℃以下のものであればよく、水への溶解性は2g/100ml以下であることが好ましい。疎水性液体の粘度は特に限定的ではないが1~500cpsであるのが好ましい。

【0014】疎水性液体としては炭化水素、例えば流動パラフィン、イソパラフィン；動物油、例えばスクワラン、ミンク油；植物油、例えばアボガド油、マカデミア油、オリーブ油；エステル類、例えばジグリセライド；エーテル類、例えば高分子量ポリプロピレングリコール、ジブチルエーテル、ブチルセルソルブ、アニソール、フェネトール；シリコン類、例えばオクタメチルシロキサン、種々のシリコン油等が例示される。特に好ましくは流動パラフィン、イソパラフィン、アボガド油、シリコン油である。

【0015】疎水性物質は重合時に形成される重合体の微粒子中に内包され、重合時に重合体に変形しておわん状のビーズとなる。その際、ビーズの膜となる重合体の層が薄すぎると粒子は潰れ易くなる。またこの層が厚すぎる場合には変形せずに球形となる。疎水性物質の量が多いと重合体の層は薄くなり粒子の変形度合いが大きくなる。また少ないと重合体の層は厚くなり、粒子の変形度合いは小さくなる。疎水性物質の量がある量以下では粒子は球形となるため疎水性物質の量を重合体の15~100重量%とするのが好ましい。この範囲内において、目的とする粒子形状に応じて疎水性液体の量を選択すれば良い。

【0016】疎水性物質の量は粒子の形状に大きな影響

を及ぼす。他の条件が同一の場合、疎水性物質が少ないほどおわんの厚みは厚くなり、多いと薄くなる。また、疎水性物質の量が多いとおわんが楕円球に近くなる。疎水性物質の量が約15～約25重量%の場合には粒子は球形に近いおわん状となり、約25重量%を越えると次第に楕円形のおわんとなる。さらに35重量%以上になると、おわんの開口部が閉じたような形状となる。

【0017】本発明のおわん状微粒子の製造には、一種のイン・サイチュ重合法を用いる。すなわち重合性単量体を架橋剤、疎水性液体および重合開始剤の存在下、水中で攪拌しながら懸濁重合させ、疎水性液体を重合体の重合膜中に内包する微粒子を調製する。

【0018】重合開始剤としては、ラジカル触媒、例えばベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル)ワレロニトリル等が好適に使用される。

【0019】水相に懸濁安定剤、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ、リン酸カルシウム、コロイダルシリカ、ペントナイト、酸化アルミニウム等を添加しても良い。また生成粒子が乾燥時に凝結しないように、凝結防止剤、例えば酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、炭酸マグネシウム等を添加しても良い。

【0020】重合時の温度は一般に50～95℃で行えば良い。微粒子の粒径は攪拌速度によって支配される、好適な攪拌は50～500rpmで行い、特に100～300rpmとするのが好ましい。重合時間は3～24時間、通常は4～10時間で十分である。上記条件は2～100μmの微小粒子を得る上で特に適している。生成した微粒子は、濾過後乾燥して製品とする。乾燥は、重合体の軟化温度より低い温度、通常30～90℃で行う。

【0021】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】以下の組成で油相と水相を調製した。

#### 油相

| 成分                 | 重量部 |
|--------------------|-----|
| ・メチルメタクリレート        | 108 |
| ・エチレングリコールジメタクリレート | 12  |
| ・流動パラフィン           | 30  |
| ・2,2'-アゾビスブチロニトリル  | 1   |

【0022】

#### 水相

(pH3.3:硫酸で調整)

| 成分                          | 重量部 |
|-----------------------------|-----|
| ・脱イオン水                      | 300 |
| ・コロイダルシリカ(固形分20%)           | 15  |
| ・アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物(50%縮合物) | 1   |

【0023】上記の油相と水相をT.K.ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて3分間高速攪拌を行って油相を水相中に分散した。その後、窒素置換した1.5リットルセパラブルフラスコに仕込み、200rpmの攪拌下、65℃で5時間重合した。生成物を濾過し、水分を28%含有するケーキ状物質を得た。このケーキを80℃で5時間乾燥し、平均粒径5～15μmの白色微粒子を得た。粒子の形状は球形のおわん状であった。この粒子のSEM写真を図1に示す。この微粒子の吸水量は100gあたり105mlと球形のものに比べて高かった。

【0024】

【実施例2】以下の組成で油相を調製した。

#### 油相

| 成分                 | 重量部 |
|--------------------|-----|
| ・メチルメタクリレート        | 90  |
| ・エチレングリコールジメタクリレート | 10  |
| ・流動パラフィン           | 50  |
| ・2,2'-アゾビスブチロニトリル  | 0.6 |

【0025】上記の油相と実施例1の水相を用いて実施例1と同様にして微粒子を調製した。得られた微粒子は平均粒径5～15μm、白色で楕円形のおわん状であった。この粒子のSEM写真を図2に示す。この微粒子の吸水量は粉末100gあたり120mlと非常に高いものであった。

【0026】

【比較例1】以下の組成で疎水性液体量の少ない油相を調製した。

#### 油相

| 成分                 | 重量部 |
|--------------------|-----|
| ・メチルメタクリレート        | 90  |
| ・エチレングリコールジメタクリレート | 10  |
| ・流動パラフィン           | 9   |
| ・2,2'-アゾビスブチロニトリル  | 0.6 |

【0027】上記の油相と実施例1の水相を用いて実施例1と同様にして微粒子を調製した。得られた微粒子は平均粒径10μmの球形粒子であった。

【0028】

【比較例2】以下の組成で架橋剤を含有しない油相を調製した。

## 油相

| 成分                | 重量部 |
|-------------------|-----|
| ・メチルメタクリレート       | 90  |
| ・流動パラフィン          | 50  |
| ・2,2'-アゾビスブチロニトリル | 0.6 |

【0029】上記の油相と実施例1の水相を用いて実施例1と同様にして微粒子を調製した。得られた微粒子は平均粒径 $10\mu\text{m}$ の球形粒子であった。

【0030】

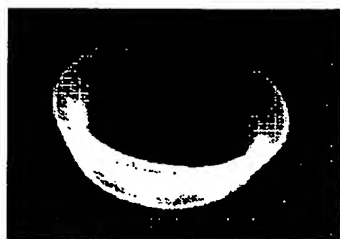
\*【発明の効果】本発明により、中央に大きな凹部を有するおわん状の新規な形状を有する微粒子が供給される。本発明の方法によって、このような微粒子を極めて簡単に製造することができ、またその大きさおよび形状の調整も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1のおわん状微粒子のSEM写真である。

【図2】 本発明の実施例2のおわん状微粒子のSEM写真である。

【図1】



【図2】

